

⑩ 日本国特許庁 (J.P.) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-243562

⑬ Int.Cl. 1 識別記号 廷内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月3日
G 01 N 30/26 7621-2G
B 01 D 15/08 6923-4D
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 液体クロマトグラフ
⑯ 特 願 昭59-100208
⑰ 出 願 昭59(1984)5月17日
⑱ 発明者 中本 晃 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三
条工場内
⑲ 出願人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地
⑳ 代理人 弁理士 野河 信太郎

明細書

1. 発明の名称

液体クロマトグラフ

2. 特許請求の範囲

1. カラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャーボンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャーボンプ吸引側の移動相供給路に、流路切換手段を介設するとともにこの流路切換手段からプランチャーボンプとは反対側に気泡検出手段を設け、この気泡検出手段から流路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャーボンプの1回の吸引量よりも大きく構成され、かつ流路切換手段に気泡の入った移動相を吸引・吐出する吸引・吐出手段を接続し、気泡検出手段から出力される気泡検出手段に基づいて、流路切換手段を切換作動させて吸引・吐出手段に接続し、この接続後に、吸引・吐出手段を吸引作動させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフ。

2. 移動相供給路が、テフロンチューブからな

る特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ。

3. 気泡検出手段が、テフロンチューブを介して設けた発光ダイオードとフォトトランジスタとかなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の液体クロマトグラフ。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は高速液体クロマトグラフに関し、詳しくは高速液体クロマトグラフの気泡抜き構造に関する。

(ロ) 従来技術

一般に、高速液体クロマトグラフに使用される各種移動相(溶媒)には空気が溶解しているのが知られている。従つて、高速液体クロマトグラフ使用時に、その周囲温度の変化、圧力変化(減圧)などによつて溶解している空気が気泡となつて移動相供給路に発生することがある。特に、移動相送液用の送液ポンプ(プランチャーボンプ)の吸引側のサクションフィルターが、ゴミで汚れると、

送液ポンプの吸引抵抗が増えるため、送液ポンプが溶媒を吸引するとき、その吸引管路の吐出側に気泡が発生し易く、また、移動相交換時に、フィルタ内の気泡がとれにくく、長時間間欠的に気泡がでてくるという問題がある。さらに、アミノ酸分析、試料の濃縮などの場合ののように数種類の移動相を切換えて分析する場合には、送液ポンプの吸引側に流路切換バルブ、ラインフィルタなどが設置されるため、移動相供給路の流路抵抗が大きくなつて上記と同様に気泡が発生し易くなる。

以上の対策として、移動相を使用する前に十分に脱気したり、また、液体クロマトグラフ本体に脱気装置を組み込み、移動相供給路を例えばテフロンチューブで構成し、そのチューブの周囲を減圧状態にして脱気したりしていた。

しかし、上記の使用前の脱気方法では、その操作が煩わしく、また、上記の脱気装置を組み込む構造では、送液ポンプ吸引側の移動相供給路が長くなる、すなわちデツドボリュームが大きくなつたり、高速液体クロマトグラフ自体が高価になる

不都合があつた。

(ハ) 目的

この発明は以上の事情に鑑みなされたもので、その主要な目的の1つは、送液ポンプの吸引側の移動相供給路に気泡検出手段を設け、デツドボリュームを大きくすることなく、安価な構造で送液ポンプ内に気泡がはいるのを防止できるようにすることにある。

(ニ) 構成

この発明は、カラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャーポンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャーポンプ吸引側の移動相供給路に、流路切換手段を介設するとともにこの流路切換手段からプランチャーポンプとは反対側に気泡検出手段を設け、この気泡検出手段から流路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャーポンプの1回の吸引量よりも大きく構成され、かつ流路切換手段に気泡の入った移動相を吸引・吐出する吸引・吐出手段を接続し、気泡検出手段から出力

される気泡検出信号に基づいて、流路切換手段を切換作動させて吸引・吐出手段に接続し、この接続後に、吸引・吐出手段を吸引作動させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフである。

(ホ) 実施例

以下図に示す実施例に基づいてこの発明について詳述する。なお、これによつてこの発明が限定されるものではない。

第1図に高速液体クロマトグラフ(1)の全体構成を示す。

(2)(2)…は移動相A～Fであり、これらの移動相は、その供給路(3)を通じてプランチャーポンプ(4)によって圧力センサー(5)、タンバー(6)、インジエクター(7)、カラム(8)及び検出器(9)に向けて圧送される。また、前記各移動相(2)(2)…はサクションフィルター(10)でそれらの汚れが取り除かれるとともに、7ポートを有する移動相切換バルブ(11)で、適宜それらの供給が切り換えられて吸引されている。一方、プランチャーポンプ(4)は、端円板状のカム(12)とプランチャーポンプモータ(13)によつて

吸引・吐出作動され、その吸引・吐出作動はカム的に取付けたフォトセンサー(14)と、このセンサーから出力される出力信号によつて作動するプランチャーポジションモニター(15)とによつてモニターされる。

プランチャーポンプ(4)と移動相切換バルブ(11)との間に移動相供給路(3)には、流路切換手段としての3方電磁弁A(16)が介設されるとともに、この3方電磁弁A(16)と移動相切換バルブ(11)との間に気泡検出部(17)が設けられている。3方電磁弁A(16)の1ポート(18)には、吸引・吐出手段としての注射器(19)が吸引・吐出側面を介して接続されている。この吸引・吐出路には、3方電磁弁B(20)が介設されており、その1ポート(21)には排液路(22)に接続されている。22は注射器(19)を吸引・吐出作動させる往復モータである。

第2図は、前記気泡検出部(17)の拡大図である。気泡検出部(17)は、3方電磁弁A(16)との間に移動相供給路(3)の容量が、プランチャーポンプ(4)の1ストロークの吸引容量よりわずかに大きくなる位置の移動相供給路(3)を介してその外周壁近傍に設置

特開昭60-243562(3)

される発光ダイオード④とこの発光ダイオードの光を受光して出力するフォトトランジスタ⑤とかなる。

側はこのフォトトランジスタ側から出力される出力信号で作動して制御信号を出力する制御部である。この制御部側は、その制御信号によってプランチャーポンプモータ側及び注射器モータ側の作動をそれぞれ停止及び開始させるとともに、3方電磁弁B側を切換作動させる。なお、3方電磁弁A側の切換作動は、プランチャー位置モニタ側から出力される出力信号によって行なわれ、プランチャーポンプ(4)吸引中は、3方電磁弁A側のb及びcポートに移動相供給路(3)が接続されている。

次に、上記液体クロマトグラフ(1)の作動について説明する。

第3図はフォトトランジスタ側から出力される出力電流グラフで点線はしきい値を示す。第4図はプランチヤーボンプ(4)の吸引・吐出波形図である。なお、気泡検出部側の出口側a、プランチヤ

-ポンプ(4)の入口側逆止弁e及び3方電磁弁B10の残り2ポートf・hとして説明する。

a ~ b ~ c ~ e 間の移動相供給路(3)に気泡凹がない状態でプランチャーボンブ(4)が吸引作動すると、a ~ b 間は気泡検出部dより下流の移動相(2)と入れ換わる。次いで、この移動相に気泡が1つでも入つていると、気泡検出部dを通過するときに、第3図のようにフォトトランジスタdの出力電流が、気泡検出時の出力電流*i*₁から*i*₂に変化する。第4図のt₁になると、3方電磁弁A(4)は、b ~ d 間に切換わる。同時に、3方電磁弁B(4)も制御部eからの制御信号によってf ~ h 間が導通するとともに、注射器モータfが作動して、注射器fが吸引作動して、a ~ b ~ d 間の気泡の入つた移動相(2)全量を1回で吸引する。そして、さらに気泡凹が検出されると、上記状態のままでさらに注射器fが吸引作動してa ~ b 間の気泡凹を除去する。そこで、注射器fから吸引中に気泡が検出されなかつたら3方電磁弁B(4)もg 及びhポートが導通するとともに、再度、注射器モータ

④が吐出作動して、注射器₁内の移動相②を排除する。また、移動相②が1種類の場合には、3方電磁弁Bの出口⑨を移動相②を入れる移動相容器₄に戻して移動相②を節約することもできる。以上の気泡抜き期間は、第4図の $t_1 \sim t_2$ 間(Δt_2)となる。また、プランチャーボンプとして定量吐出・高速吸引型プランチャーボンプを使って、例えば、その吐出流量を1ml/min前後の通常よく使用される流量とすると、前記 Δt_2 は、6秒前後となるため、注射器₁の容量 V_c としてはプランチャーボンプ④の容量 $V\ell$ の100程度であれば十分である。ここで、 $V\ell$ を100ℓとすると、 V_c は10mlとなる。

以上のごとく高速液体クロマトグラフ[1]を構成することによって以下の効果を挙げることができる。

(2) 移動相供給路(3)のa～bの気泡を注射器7で除去するため、デツドボリュームを大きくすることなく、安価な構造でプランチャーボンプの吐出側の移動相供給路(3)に気泡が入るのを防止でき

2

(b) 移動相供給路(3)内に3方電磁弁A15以外設けていなく、かつ前項(b)のごとくテッドボリュームが小さいため、移動相(3)の充満が簡単にならぬ。

(c) 前項(c)のため、アミノ酸分析などのようなステップワイズグラジェントにおいてもプランチヤーポンプ④に気泡が入ることなく、迅速に移動相を交換することができる。

他の実施例して、以上の気泡抜き構造はプランチャーポンプのより水を自動的に行う場合にも利用することができる。例えば、第1図において、各移動相容器(4) ……から逆止弁(6)までの移動相供給路(3)が空気だけの場合には、プランチャーポンプ(4)は自力では移動相(2)を吸引することができない。そのため、3方電磁弁A(5)のb及びdポートを接続して、移動相切換バルブ(2)を順次切換操作させて、その切換操作の都度に、注射器(1)で各移動相(2)(2) ……をb位置まで吸引すると、c ~ e間はその容量が小さいため、プランチャーポンプ(4)はb位置まで来ている移動相(2)を吸引すること

特開昭60-243562(4)

ができる。また、この方法は、各移動相を迅速に交換する場合にも用いることができる。

(ヘ) 効果

この発明は、プランチャーボンプ吸引側の流路切換手段と気泡検出手段との間の移動相に気泡が入っているときに、この移動相を吸引・吐出手段で移動相送波路外に吸引することによって、プランチャーボンプ吸引側の移動相供給路を長くすることなく、安価でかつ簡単な構造でプランチャーボンプ吐出側の移動相供給路に気泡が入ることを防ぐことができ、それによつて、複数の移動相を用いる場合でも、それらの移動相の交換を迅速に行うことができるようとするものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明に係る高速液体クロマトグラフの一実施例を示す構成説明図、第2図はこの気泡検出手段の概略構成図、第3図はこのフォトトランジスタの出力電流グラフ、第4図はこのプランチャーボンプの吸引・吐出波形説明図である。

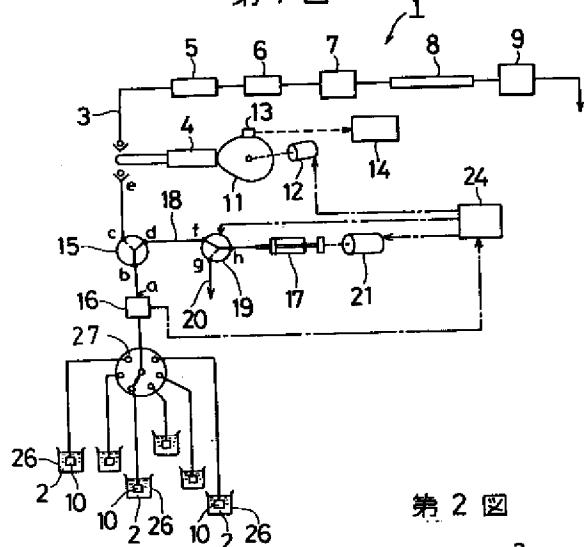
(1) ……液体クロマトグラフ、(2) ……移動相、

- (3) ……移動相供給路、(4) ……プランチャーボンプ、
- (5) ……3方電磁弁A(流路切換手段)、
- (6) ……気泡検出手段、
- (7) ……注射器(吸引・吐出手段)、
- (8) ……発光ダイオード、
- (9) ……フォトトランジスタ、(10) ……制御部。

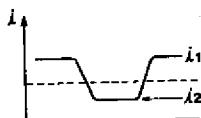
代理人 弁理士 野河信太郎



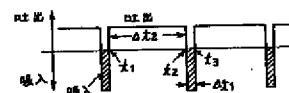
第1図



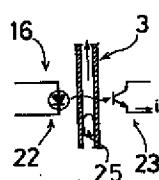
第3図



第4図



第2図



PAT- NO. JP360243562A

DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 60243562 A

TITLE: LI QUI D CHROMATOGRAPH

PUBN- DATE: December 3, 1985

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
NAKAMOTO, AKIRA

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME SHI MADZU CORP COUNTRY
N/A

APPL- NO. JP59100208

APPL- DATE: May 17, 1984

INT- CL (IPC): G01N030/26, B01D015/08

US- CL- CURRENT: 210/198.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent economically infiltration of air bubbles into a liquid delivery pump, by installing a bubble detecting means in a transient-phase supply passage on the suction side of a liquid delivery pump.

DESCRIPTION: Even a single air bubble 25 existing in a transient-phase supply passage, its passage through an air bubble detecting member 16 causes change of output voltage of a phototransistor 23, a three-way electromagnetic valve 15 changes from (b) to (d). At the same time, a three-way electromagnetic valve 19 connects (f) with (b) also by a controlling signal from a controlling member 24, and an injector motor 21 is operated for suction of an injector 17 and a total volume in the moving bed 2 containing air bubble in a single stroke. Further, when an air bubble 25 is detected further, the injector 17 operates to draw with the above condition remaining unchanged removing thus air bubbles 25 located between (a) & (b). Here, if an air bubble is not found during the course of suction from the injector 17, (g) and (h) ports become open through the valve 19 also and the motor 21 is driven to suction again discharging the moving bed 2 out of the inside of the injector. When a plunger pump 4 is driven to suction without an air bubble in the supply passage 3, for a range between (a) & (b), displacement of the moving bed in the lower reach from the detecting member 16 occurs.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio